

DELPHION**RESEARCH****PRODUCTS****INSIDE DELPHION**[Log Out](#) [Work Files](#) [Saved Searches](#)[My Account](#)Search: [Quick/Number](#) [Boolean](#) [Advanced](#) [Derwent](#)[Help](#)**The Delphion Integrated View: INPADOC Record**Get Now: ☒ [PDF](#) | [More choices...](#)Tools: [Add to Work File](#) [Create new Work File](#)[Add](#)View: [Jump to: Top](#)[Go to: Derwent](#)[Email this to a friend](#)

Title: **FR2624870A1: COMPOSITION ADHESIVE ACRYLIQUE PRESENTANT APRES DURCISSEMENT UNE RESISTANCE AMELIOREE AU CISAILLEMENT ET SON APPLICATION A LA LIAISON D'ELEMENTS ET NOTAMMENT D'ELEMENTS STRUCTURAUX**

Derwent Title: Acrylic adhesive compsn. with improved shear strength after hardening - contains crosslinked polyurethane network formed in situ in acrylic monomer phase, used esp. for bonding structural elements [\[Derwent Record\]](#)

Country: **FR France**

Kind: **A1 Application, First Publication** ¹ (See also: [FR2624870B1](#))

Inventor: **DINH NGUYEN TRUONG;**

Assignee: **ELF AQUITAINE STE NALE France**
[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)



**High
Resolution**

Published / Filed: **1989-06-23 / 1987-12-22**

Application Number: **FR1987008717905**

IPC Code: **C08L 33/06; C08L 33/18; C08G 18/28; C09J 3/14; F16B 11/00; C08L 33/06; C08L 75/04; C08L 33/18; C08L 75/04;**

ECLA Code: **None**

Priority Number: **1987-12-22 FR1987008717905**

INPADOC Legal Status:

Gazette date	Code	Description (remarks)	List all possible codes for FR
1994-10-28	ST -	Lapsed	

Get Now: [Family Legal Status Report](#)

Designated Country: **AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE DK FI JP NO US**

Family:

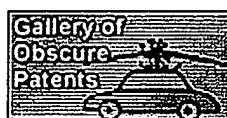
PDF	Publication	Pub. Date	Filed	Title
	WO8805796A1	1988-08-11	1988-01-29	ACRYLIC ADHESIVE COMPOSITION HAVING AFTER HARDENING AN IMPROVED SHEAR RESISTANCE AND APPLICATION TO THE BONDING OF ELEMENTS, PARTICULARLY STRUCTURAL ELEMENTS
<input checked="" type="checkbox"/>	NO0884334A0	1988-09-29	1988-09-29	KLEBEMIDDEL.
<input checked="" type="checkbox"/>	NO0884334A	1988-11-30	1988-09-29	KLEBEMIDDEL.
	JP01502035T2	1989-07-13		

<input checked="" type="checkbox"/>	FR2624870B1	1992-01-03	1987-12-22	COMPOSITION ADHESIVE ACRYLIQUE PRESENTANT APRES DURCISSEMENT UNE RESISTANCE AMELIOREE AU CISAILLEMENT ET SON APPLICATION A LA LIAISON D'ELEMENTS ET NOTAMMENT D'ELEMENTS STRUCTURAUX
<input checked="" type="checkbox"/>	FR2624870A1	1989-06-23	1987-12-22	COMPOSITION ADHESIVE ACRYLIQUE PRESENTANT APRES DURCISSEMENT UNE RESISTANCE AMELIOREE AU CISAILLEMENT ET SON APPLICATION A LA LIAISON D'ELEMENTS ET NOTAMMENT D'ELEMENTS STRUCTURAUX
<input checked="" type="checkbox"/>	FI0884484A0	1988-09-29	1988-09-29	AKRYLLIMKOMPOSITION MED FOERBAETTRAD BRYTHAOLLFASTHET EFTER HAERDNING OCH DESS ANVAENDNING VID HOPFOGNING AV ELEMENT OCH SPECIELLT BYGGELEMENT.
<input checked="" type="checkbox"/>	FI0884484A	1988-09-29	1988-09-29	AKRYLLIMKOMPOSITION MED FOERBAETTRAD BRYTHAOLLFASTHET EFTER HAERDNING OCH DESS ANVAENDNING VID HOPFOGNING AV ELEMENT OCH SPECIELLT BYGGELEMENT.
<input checked="" type="checkbox"/>	EP0279725A1	1988-08-24	1988-01-29	Acrylic adhesive composition having an improved shear strength after curing and its use in joining elements, particularly structural elements, together
<input checked="" type="checkbox"/>	DK0544488A0	1988-09-29	1988-09-29	ACRYLBASEREDE ADHAESIONSPRAEPARATER MED FORBEDRET MODSTANDSDYGTIGHED OVER FOR FORSKYDNINGSKRAEFTER I HAERDET TILSTAND OG ANVENDELSE DERAFTIL LIMNING AF, ISAER STRUKTURELLE, ELEMENTER
<input checked="" type="checkbox"/>	DK0544488A	1988-09-29	1988-09-29	ACRYLBASEREDE ADHAESIONSPRAEPARATER MED FORBEDRET MODSTANDSDYGTIGHED OVER FOR FORSKYDNINGSKRAEFTER I HAERDET TILSTAND OG ANVENDELSE DERAFTIL LIMNING AF, ISAER STRUKTURELLE, ELEMENTER

11 family members shown above

Other Abstract
Info:

CHEMABS 110(12)096738K DERABS C88-235154



Nominate this for the Gallery...

THOMSON
★

Copyright © 1997-2005 The Thomson Corporation

[Subscriptions](#) | [Web Seminars](#) | [Privacy](#) | [Terms & Conditions](#) | [Site Map](#) | [Contact Us](#) | [Help](#)

DELPHION**RESEARCH****PRODUCTS****INSIDE DELPHION****Log Out** **Work Files** **Saved Searches****My Account****Search:** Quick/Number Boolean Advanced Derwent**Help****Derwent Record** [Email this to a friend](#)**View:** [Expand Details](#) **Go to:** [Delphion Integrated View](#)**Tools:** [Add to Work File](#) [Create new Work File](#)**Add**

Derwent Title: **Acrylic! adhesive compsn. with improved shear strength after hardening - contains crosslinked polyurethane network formed in situ in acrylic monomer phase, used esp. for bonding structural elements**

Original Title: **WO8805796A1: ACRYLIC ADHESIVE COMPOSITION HAVING AFTER HARDENING AN IMPROVED SHEAR RESISTANCE AND APPLICATION TO THE BONDING OF ELEMENTS, PARTICULARLY STRUCTURAL ELEMENTS**

Assignee: **TRUONG D N** Individual
SOC NAT ELF AQUITAINE Standard company
 Other publications from [SOC NAT ELF AQUITAINE \(ERAP\)...](#)

Inventor: **TRUONG D;**

Accession/ **1988-235154 / 198833**

Update:

IPC Code: C08G 18/63 ; C08L 33/06 ; C08L 75/04 ; C09J 3/14 ; F16B 11/00 ;



Derwent Classes: **A81; G03; Q61; A14;**

Manual Codes: **A02-A03**(Free radical, general and others) , **A04-B09**(Esters containing 2 non-conjugated C-C double bonds) , **A04-F06B**(Compositions) , **A05-G01B** (Compositions) , **A07-A04E**(Polyamide, polyurethane and/or polyether) , **G03-B02D1**(Acrylic polymers) , **G03-B02E4**(Polyurethanes; polyureas; other isocyanate resin-based adhesives)

Derwent Abstract: ([WO8805796A](#)) Compsn. (I) comprises (A) acrylic monomer phase contg. at least one mono-acrylic monomer and up to 10% on wt. (A), at least one ester contg. more than one acrylic gp., and, intimately mixed with (A), (B) generator of free radicals, (C) crosslinked polyurethane network forme din situ in (A) from precursor system (II) in soln. in (A), where a) (II) comprises 3-60 wt.% (A), b) (II) is formed from at least one polyfunctional organic isocyanate (III) and at least one polyol (IV), each sol. in (A), at least one (III) having 3 or more NCO functions and/or (at least) one (IV) having 3 or more OH functions so as to form (C) without phase seprn. Pref. (II) comprises 5-25 wt.% (A). (IV) has no average mol.wt. 60-200,000. (III) has at least 2 NCO gps. per mol., wt. below 5000, and are aliphatic, acyclic, cyclic or aromatic. **USE/Advantage** - Bonding elements, partic. structural (claimed), partic. metals, plastics, composites, wood, glass, ceramics, esp. opt. degreased metal sheets. Hardened (I) has improved resistance to shock and shearing.

[Dwg.0/0](#)

Family:

PDF Patent	Pub. Date	Derwent Update	Pages	Language	IPC Code
 WO8805796A *	1988-08-11	198833	38	French	C08G 18/63
Des. States: (N) DK FI JP NO US					
Local appls.: WO1988FR0000050 Filed:1988-01-29 (88WO-FR00050)					
JP01502035W = 1989-07-13 198934 English F16B 35/00					
Local appls.: JP1988000501478 Filed:1988-01-29 (88JP-0501478)					
 FR2624870A =	1989-06-23	198932		French	C08G 18/28

Local appls.: FR1987000017905 Filed:1987-12-22 (87FR-0017905)

NO8804334A = 1989-01-16 198909 NO_NO

Local appls.:

FI8804484A = 1988-09-29 198927 FI_FI

Local appls.:

DK8805444A = 1988-09-29 198906 DA_DK

Local appls.:

EP0279725A = 1988-08-24 198834 French C08G 18/63

Des. States: (R) AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

Local appls.: EP1988000400200 Filed:1988-01-29 (88EP-0400200)

INPADOC

[Show legal status actions](#)

Legal Status:

First Claim:

[Show all claims](#) 1.- Composition adhésive acrylique présentant après durcissement une résistance améliorée au choc et au cisaillement, du type comportant une phase acrylique monomère renfermant un ou plusieurs monomères monoacryliques et jusqu'à 10 en poids de ladite phase, d'un ou plusieurs esters pluriacryliques et, en mélange intime avec la phase monomère, un générateur de radicaux libres ainsi qu'un adjuvant d'amélioration de la résistance au choc de la composition adhésive durcie, et se caractérisant en ce que ledit adjuvant consiste en un réseau polyuréthane réticulé formé in situ au sein de la phase acrylique monomère à partir d'un système précurseur de polyuréthane mis en solution dans l'adite phase monomère, ledit système précurseur étant utilisé à raison de 3 à 60 % du poids de la phase acrylique monomère et étant formé d'un ou plusieurs isocyanates organiques polyfonctionnels et d'un ou plusieurs polyols, qui sont solubles dans la phase acrylique monomère et sont choisis de telle sorte que ce système précurseur renferme au moins un isocyanate possédant au moins trois fonctions isocyanates ou/et un polyol ayant au moins trois fonctions hydroxyles pour conduire au polyuréthane réticulé sans séparation de phases. Composition adhésive selon la revendication 1, caractérisée en ce que le système précurseur de polyuréthane est utilisé en quantité représentant 5 à 25 % du poids de la phase acrylique monomère. 3 - Composition adhésive selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que les polyols entrant dans la composition du système précurseur de polyuréthane ont des masses moléculaires moyennes en nombre comprises entre 60 et 200. 4 - Composition adhésive selon l'une des revendications 1 à 3.

[French] †

Priority Number:

Application Number	Filed	Original Title
FR1987000017905	1987-12-22	
FR1987000001135	1987-01-30	

Unlinked

0415U 0474U 1041U 1694U

Registry Numbers:

Polymer

[Show polymer multipunch codes](#)

Multipunch Codes:

Citations:

PDF	Patent	Original Title
<input checked="" type="checkbox"/>	DE3033359	VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES KLEBSTOFFFILMS.
<input checked="" type="checkbox"/>	EP0154819	METHOD OF ADHESION AND COMPOSITION THEREFOR
	FR01111524	
	FR01572362	
	FR02029469	

	FR02029560	
<input checked="" type="checkbox"/>	FR2349609	NOUVELLES COMPOSITIONS DE POLYMERE RENFERMANT DES RADICAUX ISOCYANATES ET PROCEDE DE LEUR PREPARATION
		Msg: No-citns.

Related
Accessions:

Accession Number	Type	Derwent Update	Derwent Title
C1988-105203	C		
1 item found			

Title Terms: POLYACRYLIC ADHESIVE COMPOSITION IMPROVE SHEAR STRENGTH AFTER HARDEN
CONTAIN CROSSLINK POLYURETHANE NETWORK FORMING SITU ACRYLIC MONOMER
PHASE BOND STRUCTURE ELEMENT

[Pricing](#) [Current charges](#)

Derwent Searches:	Boolean Accession/Number Advanced
--------------------------	---

Data copyright Thomson Derwent 2003

THOMSON
— * —

Copyright © 1997-2005 The Thomson Corporation

[Subscriptions](#) | [Web Seminars](#) | [Privacy](#) | [Terms & Conditions](#) | [Site Map](#) | [Contact Us](#) | [Help](#)

803.428

Monne
Anochi CW

(18) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
à utiliser que pour les
commandes de reproduction

2 624 870

(21) N° d'enregistrement national :

87 17905

(51) Int Cl⁹ : C08 L 33/06, 33/18; C08 G 18/28; C09 J
3/14; F 16 B 11/00 / (C08 L 33/08, 75:04) (C08 L
33/18, 75:04).

(12) **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

(22) Date de dépôt : 22 décembre 1987.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 25 du 23 juin 1989.

(50) Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

(71) Demandeur(s) : Société anonyme dite : SOCIÉTÉ NA-
TIONALE ELF AQUITAINE. — FR.

(72) Inventeur(s) : Dinh Nguyen Truong.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : Marc Boillot, Société Nationale Elf
Aquitaine.

(54) Composition adhésive acrylique présentant après durcissement une résistance améliorée au cisaillement et son
application à la liaison d'éléments et notamment d'éléments structuraux.

(57) Composition adhésive acrylique du type comportant une
phase acrylique monomère et, en mélange intime avec cette
dernière, un générateur de radicaux libres et un adjuvant
améliorant la résistance au choc de la composition adhésive
durcie et éventuellement d'autres additifs.

Ledit adjuvant consiste en un réseau polyuréthane réticulé
formé in situ au sein de la phase acrylique monomère à partir
d'un système précurseur de polyuréthane mis en solution
dans ladite phase.

Cette composition adhésive, qui présente après durcisse-
ment une résistance améliorée au cisaillement, est utilisable
entre autres pour la réalisation de collages structuraux.

FR 2 624 870 - A1



RESUMEN

**COMPUESTO ADHESIVO ACRÍLICO QUE DESPUÉS DEL ENDURECIMIENTO
PRESENTA UNA RESISTENCIA MEJORADA AL CIZALLAMIENTO Y SU
APLICACIÓN EN LA UNIÓN DE ELEMENTOS Y, EN ESPECIAL, DE ELEMENTOS
ESTRUCTURALES**

Compuesto adhesivo acrílico del tipo que comprende una fase acrílica monómera y, en mezcla íntima con ésta, un generador de radicales libres y un adyuvante que mejora la resistencia al impacto del compuesto adhesivo endurecido y eventualmente otros aditivos.

Dicho adyuvante consiste en una red de poliuretano reticulada formada in situ dentro de la fase acrílica monómera a partir de un sistema precursor de poliuretano disuelto en dicha fase.

Este compuesto adhesivo, que después del endurecimiento presenta una resistencia mejorada al cizallamiento, es utilizable, entre otros, para la ejecución de montajes estructurales.

**COMPUESTO ADHESIVO ACRÍLICO QUE DESPUÉS DEL ENDURECIMIENTO
PRESENTA UNA RESISTENCIA MEJORADA AL CIZALLAMIENTO Y SU
APLICACIÓN EN LA UNIÓN DE ELEMENTOS Y, EN ESPECIAL, DE ELEMENTOS
ESTRUCTURALES**

El invento se refiere a un compuesto adhesivo acrílico que después del endurecimiento presenta una resistencia mejorada al cizallamiento. Se refiere también a la aplicación de tal compuesto en la unión de elementos y, en especial, de elementos estructurales.

Dentro de diversos rubros de la industria los elementos estructurales de materiales tales como metal, materiales plásticos, materiales compuestos u otros, son ensamblados mediante montaje recurriendo a determinados compuestos adhesivos denominados adhesivos estructurales.

Dichos compuestos adhesivos generalmente consisten de una solución de un polímero con propiedades elastómeras dentro de una fase líquida en base a uno o más monómeros acrílicos, comprendiendo dicha solución un sistema susceptible de generar radicales libres al estar en presencia de un activador.

El polímero con propiedades elastómeras está presente en el compuesto adhesivo en solución verdadera o bien la mayoría de las veces en pseudo solución, es decir, en forma de partículas muy finamente divididas en la fase líquida monómera que conduce a una solución del tipo solución coloidal y en el adhesivo endurecido constituye una fase disipadora de energía, lo que le confiere al adhesivo propiedades mejoradas de resistencia al impacto.

Ya se han propuesto numerosos polímeros de caucho para constituir los polímeros con propiedades elastómeras presentes en los compuestos del tipo citado, entre los cuales figuran en buen

lugar los cauchos de poliuretano que son poliuretanos no reactivos de alta masa molecular que poseen una naturaleza elastómera y que poseen cadenas sensiblemente lineales.

Los compuestos adhesivos mencionados, en los cuales el polímero con propiedades elastómeras que encierran en solución o pseudo solución es un caucho poliuretano, poseen comportamientos interesantes a temperaturas no muy elevadas, generalmente a temperaturas inferiores a 150°C, y conducen especialmente a una buena resistencia al impacto del adhesivo endurecido. Sin embargo, estos compuestos adhesivos presentan ciertas insuficiencias para la ejecución de montajes en los cuales la junta adhesiva debe estar sometida a importantes fuerzas de cizallamiento. Estas insuficiencias pueden explicarse especialmente por la aparición de zonas de separación de fase entre los polímeros a menudo incompatibles que forman la junta adhesiva, formando dichas zonas zonas de fragilización de la junta adhesiva.

Se ha descubierto que es posible remediar este inconveniente al reemplazar el caucho poliuretano del compuesto adhesivo por una red poliuretano reticulado formada in situ dentro de monómeros acrílicos mediante la adición a estos últimos de un sistema precursor de poliuretano. Durante el endurecimiento del adhesivo esto conduce a la creación de una red poliuretano reticulado al interior de la red formada por las cadenas polímeras que resultan de la polimerización del o de los monómeros acrílicos, teniendo como resultado la obtención de un adhesivo endurecido que presenta una estructura de redes polímeras interpenetradas y que así posee una resistencia mejorada al cizallamiento, además de una excelente resistencia al impacto.

El invento tiene, pues, como objeto un compuesto adhesivo acrílico que después del endurecimiento presenta una resistencia mejorada al impacto y al cizallamiento, siendo dicho compuesto del tipo que comprende una fase acrílica que encierra uno o más monómeros monoacrílicos y hasta un 10%, y de preferencia 0.5 a 5% por peso de dicha fase, uno o más ésteres pluriacrílicos y, en mezcla íntima con la fase monómera, un generador de radicales libres y un adyuvante de mejoría de la resistencia al impacto del compuesto adhesivo endurecido, y se caracteriza porque dicho adyuvante consiste en una red poliuretano reticulado formada in situ dentro de la fase acrílica monómera a partir de una sistema precursor de poliuretano puesto en solución en dicha fase monómera, siendo dicho sistema precursor utilizado en razón de 3 a 60% y de preferencia de 5 a 25% por peso de la fase acrílica monómera, y estando formado por uno o más isocianatos orgánicos polifuncionales y por uno o más polioles, cada uno soluble en la fase acrílica monómera y que son seleccionados de manera que dicho sistema precursor encierre a lo menos un isocianato que posea a lo menos tres funciones hidroxilas para llevar al poliuretano reticulado sin separación de fases.

El sistema precursor de poliuretano puede ser formado asociando uno o más isocianatos orgánicos que encierran a lo menos tres funciones isocianatos, uno o más dioles o una mezcla de uno o más dioles y uno o más polioles que comprenden a lo menos tres funciones hidroxilas, representando la cantidad del o de dichos polioles a lo menos trifuncionales máximo el 60%, y de preferencia entre el 0.5 y el 15% del peso global del o de los dioles de la mezcla.

También es posible formar el sistema precursor de poliuretano asociando uno o más diisocianatos a una mezcla de uno o más

dioles y de uno o más polioles que encierran a lo menos tres funciones hidroxilas, representando la cantidad del o de los polioles a lo menos trifuncionales máximo el 60%, y de preferencia entre el 0.5 y el 15% del peso global del o de los dioles de la mezcla, o también asociando una mezcla de uno o más diisocianatos y uno o más isocianatos a lo menos trifuncionales a uno o más dioles.

El o los polioles que entran en la composición del sistema precursor de poliuretano son compuestos orgánicos que encierran a lo menos dos grupos hidroxilos en sus moléculas y que tienen una masa molecular entre 60 y 200.000. Dichos polioles pueden ser, en especial, poliéterpolioles resultantes de la reacción de uno o más polioles de masa molecular baja, por ejemplo, etilénglicol, propilénglicol, butilénglicol, pentilénglicol, hexilénglicol, glicerol, trimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritritol, dipentaeritritol, metilglicosida, sorbitol y sacarosa con uno o más compuestos epóxidos del tipo óxido de propileno, óxido de etileno o también poliésterpolioles resultantes de la reacción de uno o más polioles micromoleculares del tipo antes citado con uno o más ácidos policarboxílicos tales como ácido oxálico, malónico, succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, acelaico, sebácico, málico, ftálico, ciclohexano-dicarboxílicos, endometilentetrahidroftálicos o los anhídridos de tales ácidos. Pueden usarse también polioles nitrados o azufrados y en especial poliésteramidas o poliésteresteramidas hidroxiladas en extremos de cadenas o también alcoiléndiaminas o polialcoilénpoliaminas cuyos átomos de hidrógeno fijados en los átomos de nitrógeno están reemplazados por restos hidroxialcoilos, como por ejemplo hidroxietilos o hidroxipropilos.

Conviene especialmente a título de polioles los polieterdioles seleccionados de entre los polioxialcoilenglicoles tales como polioxietilenglicoles, polioxipropilenglicoles, polioxitetrametilenglicoles, polioxipentametilenglicoles, polioxihexametilenglicoles con una masa molecular media en número (Mn) comprendida entre 100 y 200.000 y de preferencia entre 200 y 50.000, al igual que los poliesterdioles alifáticos tales como los poliadipatos de alcoolenglicoles o de oxialcoilenglicoles o los policaprolactones o los poliesterdioles aromáticos tales como politereftalatos de alcoolenglicoles o los oxialcoilenglicoles con una masa molecular media en número comprendida entre 100 y 200.000 y de preferencia entre 200 y 50.000.

A los dioles citados se agregan también los polioles con a lo menos tres grupos hidroxilos en la molécula, por ejemplo, trimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritritol, siendo dichos polioles utilizados en cantidad global que representa máximo el 60% y de preferencia entre el 0.5 y el 15% del peso de dichos dioles, desempeñando estos polioles el rol de agentes de reticulación.

Los isocianatos orgánicos polifuncionales, que son utilizados conjuntamente con los polioles, son compuestos orgánicos que poseen a lo menos dos funciones isocianatos en su molécula y que tienen una masa molecular con número inferior a 5.000. Estos isocianatos polifuncionales pueden ser isocianatos alifáticos no cíclicos o cíclicos, tales como diisocianato-1,6 hexano, isoforono diisocianato, biuretano triisocianato, trimero de isoforono diisocianato, dimerildiisocianato, trimero de diisocianato-hexano, diisocianato-4,4', diciclohexilmetano, bis(isocianatometil)-1,3 ciclohexano, éster metílico de ácido diisocianato-2,6 hexanoico o también isocianatos aromáticos tales

como diisocianato-2,4 tolueno, diisocianato-2,6 tolueno, diisocianato-1,5 naftaleno, diisocianato-4,4' difenilmetano, diisocianato-2,4' difenilmetano, diisocianato-4,4' difenilmetano carbodiimizado o uretamizado, triisocianato-trifenilmetano, trimero de diisocianato-2,4 tolueno, uretodiona de diisocianato-2,4 tolueno o ácidos diisocianato-2,4 tolueno sulfónicos, isocianatos polímeros derivados del diisocianato-4,4' difenilmetano. Los isocianatos orgánicos polifuncionales utilizados según el invento también pueden ser seleccionados de entre los isocianatos prepolímeros resultantes de la reacción controlada de un diisocianato orgánico sobre un poliol, por ejemplo, aducto de un diisocianato tolueno con el trimetilolpropano.

La reacción de formación in situ del poliuretano entre el o los polioles y el o los isocianatos polifuncionales puede ser iniciada en presencia de catalizadores que pueden ser seleccionados de entre los diversos catalizadores propuestos para el propósito. Convienen en especial los compuestos orgánicos metálicos que tienen un carácter ácido de LEWIS, y más especialmente los compuestos orgánicos de estaño, especialmente octoato de estaño, dilaurato de dibutilestaño, bis dodecilmercaptido de dibutilestaño.

Las proporciones respectivas del o de los polioles y del o de los isocianatos polifuncionales a utilizar para formar el sistema precursor de poliuretano corresponden sensiblemente a aquellas que aseguran una estequiometría entre los grupos isocianatos y los grupos hidroxilos, de preferencia con el uso de un ligero exceso del o de los poliisocianatos con respecto a la estequiometría para prevenir eventuales reacciones secundarias parásitas con ciertos monómeros acrílicos.

La cantidad de catalizador de la reacción de formación de poliuretano corresponde a aquella generalmente preconizada para dicha reacción. Ventajosamente esta cantidad puede representar 0.1 a 5% y de preferencia 0.5 a 3% del peso global del o de los polioles o del o de los isocianatos polifuncionales contenidos en el sistema precursor de poliuretano.

Los monómeros monoacrílicos son en particular ésteres, ácidos y nitrilos acrílicos y en especial compuestos de fórmula general $\text{CH}_2 = \underset{\text{R}}{\text{C}} - \text{Y}$ en la que R es un átomo de hidrógeno o un radical

R

alcoilo en C_1 a C_3 e Y representa un grupo nitrilo o un resto $-\text{COOR}_2$ con R_2 designando un átomo de hidrógeno o un radical seleccionado de entre los radicales monovalentes que poseen hasta 12 átomos de carbono y en especial de entre los radicales alcoilos, aminoalcoilos, epoxialcoilos, hidroxialcoilos y cloroalcoilos en C_1 a C_{18} , los radicales cicloalcoilos o heterocíclicos en C_4 a C_{12} y los radicales alcenilos en C_2 a C_{18} . Ejemplos de estos monómeros son metacrilato de metilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de hexilo, metacrilato de laurilo, acrilato de etilo, acrilato de isobutilo, acrilato de etilo-2 hexilo, metacrilato de glicidilo, acrilato de glicidilo, acrilonitrilo o metacrilonitrilo, ácido acrílico o metacrílico, acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo.

Los monómeros pluriacrílicos, es decir, que poseen al menos dos grupos acrílicos en la molécula, pueden ser seleccionados especialmente de entre:

- los ésteres poliacrílicos de polioles, que están definidos en USA-A-3 218 305 y que comprenden en particular diacrilatos y

dimetacrilatos de alcoileno, tal como diacrilatos o dimetacrilatos de tetrametileno o hexametileno o diacrilatos y dimetacrilatos de poli(alcoilenglicol) tales como dimetacrilatos o diacrilatos de dietilenglicol, de trietilenglicol, de tetraetilenglicol, de polietilenglicol o también de dipropilenglicol, triacrilatos o trimetacrilatos tal como triacrilato o trimetacrilato de trimetilolpropano, tetracrilatos o tetrametacrilatos tales como tetracrilato y tetrametacrilato de diglicerol. A estos ésteres acrílicos de polioles pueden agregarse también ésteres acrílicos de polioles tales como tetracrilato y tetrametacrilato de pentaeritritol o incluso pentacrilatos y pentametacrilatos tales como los de pentaeritritolmonohidroxi;

- los ésteres prepolímeros con grupos acrílico terminales preparados, como se describe en USA-A- 4018 851, haciendo primeramente reaccionar un polioxialcoileno poliol, sobre el cual ha sido previamente incorporado un monómero vinílico, con un exceso molar de un poliisocianato cicloalifático o aromático y luego tratando el producto obtenido con un exceso molar de un acrilato o metacrilato de hidroxialcoilo o de aminoalcoilo;

- los ésteres prepolímeros con grupos acrílicos terminales preparados como se describe en USA-A-3 993 815, al tratar con un acrilato o metacrilato de hidroxialcoilo o de aminoalcoilo el producto de reacción de un exceso de un isocianato con una poliamina con grupos aminados primarios o secundarios o un poliol; y

- los monómeros de tipo uretano/acrilato o ureido/acrilato definidos en DE-A-2 324 822 y su correspondiente CA-A-1 009 792 o en US-A-3 425 988 y resultantes de la reacción de un poliisocianato con un éster acrílico tal como un acrilato o un

metacrilato cuyo resto éster posee un grupo hidroxilo o un grupo aminado primario o secundario.

Los monómeros insaturados no acrílicos polimerizables por vía radical y exentos de grupos carboxílicos libres, pueden eventualmente estar presentes en la fase monómera en asociación con los monómeros acrílicos. Estos monómeros no acrílicos son especialmente estireno, alfa-metilestireno, divinilbenceno, indeno, vinilpirrolidona, acetato de vinilo.

La proporción de monómeros insaturados no acrílicos eventualmente presente en la fase monómera no excede del 20% del peso global de monómeros que contiene.

Según el invento, la expresión "monómeros acrílicos" comprende también los sirops formados de prepolímeros de monómeros acrílicos.

La fase monómera también puede incluir uno o más promotores de la adhesión convencionales, en especial compuestos tales como silanos, titanatos o también fosfatos polimerizables o no como los ésteres fosfóricos con grupos acrílicos terminales que son solubles en la fase monómera, siendo la cantidad de promotor de la adhesión la habitualmente empleada para el compuestos seleccionado para tal efecto.

En una forma preferida de ejecución, una fracción de los monómeros contenidos en la fase monómera consiste en uno o más ácidos insaturados monocarboxílicos o policarboxílicos polimerizables por vía radical, en especial ácido acrílico o ácido metacrílico, desempeñando dichos ácidos insaturados mono o policarboxílicos, entre otros, el papel de promotores de la adhesión. Esta fracción constituida por ácidos carboxílicos insaturados representa ventajosamente aproximadamente 1 a 80%, y de preferencia 5 a 50% del peso de la fase monómera.

El generador de radicales libres, que está presente en el compuesto adhesivo para causar la polimerización de los monómeros acrílicos u otros polimerizables por vía radical, puede ser seleccionado de entre los diversos generadores de radicales libres conocidos solubles en la fase monómera. El generador de radicales libres puede consistir en especial en un fotoiniciador, por ejemplo, un compuesto seleccionado de entre la benzofenona, la acetofenona, los acetonaftones y los derivados acrílicos de dichos productos, empleado solo o en asociación con un fotosensibilizador, proporcionando dicho generador de radicales libres los radicales libres cuando es activado por medio de un rayo ultravioleta. Ventajosamente el generador de radicales libres es un compuesto peroxidado, por ejemplo un hidroperóxido como el hidroperóxido de cumeno, un peróxido como el peróxido de benzoilo, el peróxido de dicumilo, el peróxido de terciobutilo cumilo, un perácido, un peréster o bien un persulfato o también un compuesto de tipo nitrobisnitrilo tal como el nitrobisisobutironitrilo, proporcionando dicho generador los radicales libres ya sea por activación térmica solamente y/o por asociación con un compuesto activador, por ejemplo, una amina aromática terciaria tal como la dimetil-paratoluidina o la diisopropanilol-paratoluidina o también un producto de reacción de un aldehído como el butilaldehído, acroleína u homólogo con una amina tal como la anilina o la butilamina. El generador de radicales libres del tipo compuesto peroxidado y el compuesto activador asociado pueden estar presentes simultáneamente en el compuesto adhesivo cuando la velocidad de generación de radicales libres por la asociación así llevada a cabo es suficientemente débil a temperaturas de almacenamiento y/o de manipulación de dicho compuesto como para no llevar a un endurecimiento prematuro

del compuesto adhesivo durante la duración del almacenamiento o de las manipulaciones de este compuesto. Ventajosamente, y sobre todo cuando la velocidad de generación de los radicales libres por el sistema resultante de la asociación del compuesto peroxidado con el activador lleva a un endurecimiento rápido del compuesto adhesivo a temperaturas de almacenamiento y/o de manipulación de dicho compuesto, sólo el compuesto peroxidado o el compuesto activador está presente en el compuesto adhesivo no quedando el otro compuesto en contacto con el compuesto adhesivo sino al momento de la ejecución de la composición, como se indicará más adelante.

La cantidad de generador de radicales libres presente en la fase monómera puede variar bastante según la naturaleza de dicho generador y de los monómeros a polimerizar por vía radical. Con frecuencia dicha cantidad representa 0.1% a 5% y de preferencia 0.2% a 4% del peso de los monómeros a polimerizar por vía radical.

Cuando el generador de radicales libres es un compuesto peroxidado utilizado en asociación con un compuesto activador, dicho compuesto activador es usado en cantidad comprendida entre los límites indicados para la cantidad de compuesto generador de radicales libres, es decir, de 0.1% a 5% y de preferencia de 0.2% a 4% del peso de los monómeros a polimerizar por vía radical. Ventajosamente el compuesto activador es usado en cantidad igual o aproximada a la que corresponde a la estequiometría de la reacción con el compuesto generador de radicales libres.

Además de sus constituyentes principales, a saber, monómeros acrílicos y eventualmente monómeros insaturados no acrílicos, sistema precursor de poliuretano, generador de radicales libres y eventualmente promotor de la adhesión y activador, el compuesto

adhesivo puede comprender también uno o más de los aditivos empleados habitualmente en los compuestos adhesivos acrílicos. Estos aditivos pueden ser, en particular, aceleradores de polimerización, especialmente sacarina, orto-aminofenol, sales orgánicas metálicas tales como naftenato de cobre o de cobalto, plastificantes y en especial ftalato de dibutilo, ftalato de dioctilo o también poliésteres oligómeros, oligómeros reactivos tales como oligómeros uretano/(met)acrilato u oligómeros poliéster/(met)acrilato, colorantes, cargas, pigmentos, agentes mojadores, agentes espesantes minerales como el sílice finamente dividido o poliméricos como los polímeros acrílicos y especialmente los polimetacrilatos tales como polimetilmetacrilatos, agentes estabilizadores y especialmente quinonas o hidroquinonas o fenoles como di-terciobutil-2,6 metil-4 fenol. Los aditivos citados son usados en cantidades correspondientes a aquellas generalmente preconizadas en la técnica.

El compuesto adhesivo del invento puede presentarse en forma monocomponente o en forma bicomponente. En su forma monocomponente el compuesto adhesivo consiste en una mezcla única de todos los ingredientes que debe comprender.

Esta forma monocompuesta puede ser retenida cuando el generador de radicales libres es del tipo fotoiniciadoro del tipo compuesto peroxidado activable térmicamente. Cuando los radicales libres son producidos asociando un generador de radicales libres del tipo compuesto peroxidado con un compuesto activador, la forma monocompuesta no puede ser retenida para el compuesto adhesivo si la velocidad de generación de radicales libres es insuficiente para provocar un endurecimiento prematuro del compuesto adhesivo a temperatura de almacenamiento de dicho

compuesto y/o a temperaturas de manipulación del compuesto para el propósito de ejecutar montajes. En su forma bicompuesta, que debe ser retenida cuando los radicales libres son producidos asociando un generador de radicales libres del tipo compuesto peroxidado con un compuesto activador y, sobre todo, cuando la velocidad de generación de radicales libres provocaría un endurecimiento del compuesto adhesivo a temperaturas de almacenamiento de dicho compuesto y/o a temperaturas de manipulación de este compuesto a fin de ejecutar los montajes, el compuesto adhesivo se presenta en dos partes. Una de las partes de dicho compuesto adhesivo consiste en una mezcla íntima de una fracción mayoritaria o de la totalidad de los monómeros polimerizables por vía radical con todos los demás ingredientes, en especial los compuestos del sistema precursor de poliuretano, que entra en la preparación del compuesto con excepción ya sea del compuesto activador o bien del compuesto generador de radicales libres, mientras que la otra parte del compuesto adhesivo consiste en una mezcla íntima, de preferencia en una solución, del compuesto activador o generador de radicales libres restante con, según el caso, el resto de los monómeros polimerizables por vía radical o un solvente volátil inerte.

El compuesto adhesivo monocompuesto o cada una de las partes del compuesto adhesivo bicompuesto puede ser preparado mediante cualquier método de mezcla que permita producir una mezcla homogénea estable de los ingredientes utilizados en su preparación.

En particular los compuestos del sistema precursor de poliuretano pueden ser agregados a los monómeros acrílicos ya sea por separado o después de haber premezclado a lo menos dos de ellos.

El compuesto adhesivo según el invento es utilizable para ejecutar la unión de elementos variados y, en especial, de elementos estructurales. Los elementos a unir o a pegar pueden ser materiales tales como metales y especialmente fierro, acero, cobre, aluminio o también materiales plásticos, materiales compuestos, madera, vidrio, cerámicas. Este compuesto adhesivo es particularmente adecuado para unir elementos estructurales formados por chapas metálicas, en especial chapas de acero eventualmente galvanizadas o zincadas, que han sido o no desgrasadas.

Para llevar a cabo la unión entre dos elementos con ayuda del compuesto adhesivo del tipo monocompuesto, se recubre con compuesto adhesivo la zona de la superficie de uno de los elementos donde se desea formar la junta de unión y sobre la zona así recubierta se aplica la parte a pegar correspondiente de la superficie del segundo elemento. Luego se mantienen los dos elementos en contacto ejerciendo una presión apropiada sobre el conjunto, eventualmente con aumento de la temperatura u operación en presencia de un rayo ultravioleta si el generador de radicales libres es activable térmicamente o por irradiación ultravioleta hasta la obtención de un endurecimiento suficiente de la junta adhesiva que une a los dos elementos.

Para hacer una unión entre dos elementos por medio del compuesto adhesivo del tipo bicompuesto, se recubre la zona de la superficie de uno de los elementos donde se desea formar la junta de unión con la parte del compuesto adhesivo que comprende el sistema generador de radicales libres y se recubre la parte a pegar correspondiente de la superficie del segundo elemento con la parte del compuesto adhesivo que posee el activador, luego se unen una con otra las partes recubiertas y se mantienen los dos

elementos en contacto ejerciendo una presión adecuada sobre el conjunto hasta obtener el suficiente endurecimiento de la junta de unión.

El invento es ilustrado mediante los siguientes ejemplos entregados a título no limitante.

EJEMPLO 1

En una primera serie de ensayo (ensayos 1.a.1 a 1.a.5) se prepararon cinco formulaciones adhesivas monocompuestas según el invento, cuya composición es entregada en porcentaje por peso en la Tabla I a continuación.

TABLA I

<u>Ensayo</u>	<u>1.a.1</u>	<u>1.a.2</u>	<u>1.a.3</u>	<u>1.a.4</u>	<u>1.a.5</u>
<u>Precursor de poliuretano</u>					
Poliéterdiol P 2000 α)	6.6	13.2	19.8	26.4	.33
Trimetilolpropano	0.2	0.4	0.6	0.8	1
Dilaurato de dibutilestaño	0.2	0.4	0.6	0.8	1
Isocianato polifuncional β)	3	6	9	12	15
<u>Otros compuestos</u>					
Metacrilato de metilo	70.2	62.4	54.6	46.8	39
Ácido acrílico	10.6	9.6	8.4	7.2	6
Dimetacrilato de etilenglicol	2.7	2.4	2.1	1.8	1.5
Hidroperóxido de cumeno	2.7	2.4	2.1	1.8	1.5
<u>Activador δ)</u>					

α) P 2000: Polioxipropilenglicol de Mn igual a 2000.

β) Aducto de tolueno diisocianato y de trimetilolpropano comercializado por BAYER bajo el nombre de DESMODUR L 75.

δ) Producto de condensación anilina/homólogo de acroleína comercializado por BAYER bajo el nombre de VULKACIT 576.

Cada una de las formulaciones citadas fue preparada haciendo primeramente una mezcla homogénea de monómeros acrílicos y

polioles, luego se incorporó a la mezcla obtenida el activador, el dilaurato de dibutilestaño y el isocianato polifuncional.

En una segunda serie de ensayos (ensayo 1.b.1 a 1.b.5) realizados con fines de comparación, se prepararon cinco formulaciones adhesivas monocompuestas de testigo, cuya composición se entrega en porcentaje por peso en la Tabla II, debiéndose la formulación de cualquier ensayo 1.b.1 ($i = 1, 2, \dots, 5$) de la segunda serie de ensayos comparar con la formulación del ensayo 1.a.1 de la primera serie de ensayos.

TABLA II

<u>Ensayo testigo</u>	<u>1.b.1</u>	<u>1.b.2</u>	<u>1.b.3</u>	<u>1.b.4</u>	<u>1.b.5</u>
Poliuretano	10	20	30	40	50
Metilacrilato de metilo	70.2	62.4	54.6	46.8	39
Ácido acrílico	10.8	9.6	8.4	7.2	6
Dimetilacrilato de etilén-glicol	2.7	2.4	2.1	1.8	1.5
Hidroperóxido de cumeno	2.7	2.4	2.1	1.8	1.5
Activador (VULKACIT 576)	3.6	3.2	2.8	2.4	2

Cada una de las formulaciones testigo fue preparada mezclando íntimamente los monómeros acrílicos con el hidroperóxido de cumeno, luego disolviendo el poliuretano en la mezcla resultante y finalmente incorporando el activador a la solución así obtenida.

El poliuretano disuelto en los monómeros acrílicos fue preparado previamente por policondensación de un medio de reacción que contenía, por peso, 66 partes de poliéterdiol P 2000, 2 partes de trimetilolpropano, 2 partes de dilaurato de dibutilestaño y la cantidad estequiométrica, con respecto a los polioles empleados, de un isocianato difuncional.

La preparación del poliuretano fue hecha agregando el isocianato difuncional a temperatura ambiente al poliéterdiol que

contenía el trimetilolpropano y el dilaurato de dibutilestaño, luego llevando la mezcla de reacción obtenida a 80°C y manteniendo dicha mezcla a esta temperatura durante 1 hora para que la policondensación fuera completa. El poliuretano así obtenido fue sustancialmente lineal para ser soluble en los monómeros acrílicos y no reactivos.

Cada formulación testigo difería de la formulación correspondiente según el invento por el hecho de que un poliuretano no reactivo y sustancialmente lineal fue disuelto en los monómeros acrílicos en vez de agregar a estos últimos un sistema precursor de poliuretano que llevara a una red de poliuretano reticulado.

Las formulaciones adhesivas monocompuestas obtenidas en las dos series de ensayos fueron empleadas para realizar montajes de chapas de acero desgrasadas con tricloroetileno.

Se hicieron montajes formados por dos chapas cada una de 10 cm de largo, 2.5 cm de ancho y 0.4 mm de espesor que fueron pegadas una a la otra por medio de la formulación adhesiva. Para producir dichos montajes se recubrió una de las caras de una primera chapa previamente desgrasada con tricloroetileno con una capa de la formulación adhesiva y se desgrasó con tricloroetileno una segunda chapa, luego se aplicó una sobre la otra las caras así tratadas de las dos chapas, de manera de formar un montaje que llevaba una junta adhesiva de aproximadamente 1.25 cm de largo y se dejó endurecer la junta adhesiva durante 1 hora a temperatura ambiente.

Luego se determinó la resistencia al cizallamiento de la junta adhesiva sometiendo los montajes a un ensaye de tracción con cizallamiento siguiendo las prescripciones de la norma ASTM D 1002-72.

Para las diversas formulaciones adhesivas se determinó también el "tiempo de gel en pote", es decir, el tiempo al cabo del cual el compuesto adhesivo puesto en un tubo calibrado de 1.5 cm de diámetro, no escurre más cuando el tubo es invertido. Este "tiempo de gel en pote" representa aproximadamente el tiempo máximo de manipulación de la formulación adhesiva antes de la gelificación.

En la Tabla III se han reunido, en forma de un valor medio de diez mediciones, los valores de las magnitudes citadas, a saber, los "tiempos de gel en pote" y la resistencia al cizallamiento, determinados para las diversas formulaciones adhesivas preparadas en cada una de la primera y segunda serie de ensayos.

TABLA III

Ensayo	Tiempo de gel en pote (horas)	Resistencia al cizallamiento (Mpa)
1.a.1	>10	135
1.b.1	1.3	1
1.a.2	--	11
1.b.2	0.5	7
1.a.3	--	6
1.b.3	0.3	5.5
1.a.4	0.5	6
1.b.4	0.25	3.2
1.a.5	0.25	3.5
1.b.5	0.1	1.7

La comparación de los resultados de la Tabla III ponen en manifiesto que las formulaciones adhesivas del invento llevan, con respecto a las formulaciones adhesivas testigo comparables, a una sustancial mejoría de la resistencia al cizallamiento de la junta adhesiva endurecida, al igual que a un aumento del tiempo

de gel en pote facilitando el almacenamiento y la manipulación de las formulaciones.

Además, para la formulación del ensayo 1.a.1 se determinó también el "tiempo del gel en la junta adhesiva", es decir, el tiempo al cabo del cual la resistencia al cizallamiento en tracción de la junta adhesiva, para los montajes ejecutados en la forma antes indicada, alcanzaba un valor igual a 5 Mpa, a partir del cual los montajes pueden ser manipulados sin deformación, incluso si la junta adhesiva no está completamente endurecida. El valor obtenido para dicho tiempo de gel en junta adhesiva fue igual a 3.3 horas.

EJEMPLO 2

Se preparó una serie de formulaciones adhesivas monocompuestas como se describe en el ensayo 1.a.1 del ejemplo 1 cambiando, sin embargo, de una formulación a otra la naturaleza del poliéterdiol sin cambiar la cantidad.

Empleando los compuestos adhesivos así obtenidos, y operando como se indica en el ejemplo 1, se formaron montajes de chapas de acero desgrasadas con tricloroetileno, y se les sometió a un ensayo de tracción al cizallamiento según la norma ASTM D 1002-72 para determinar la resistencia al cizallamiento de la junta adhesiva.

Los valores medios de la resistencia al cizallamiento de la junta pegada, determinados en diez montajes, están indicados en la Tabla IV en función de la naturaleza del poliéterdiol que forma uno de los compuestos del sistema precursor de poliuretano.

TABLA IV

Poliéterdiol		Resistencia al cizallamiento
Naturaleza	Mn	(Mpa)
Polioxipropilenglicol	2000	13.5
Polioxietilenglicol	200	17
	10000	15.5
	35000	15.5

Por otra parte, siendo todas las condiciones iguales, la cohesión de la junta adhesiva endurecida, y por lo mismo su resistencia al cizallamiento, son tanto mejores cuanto más cortas son las cadenas del poliéterdiol.

EJEMPLO 3:

Se preparó una formulación adhesiva monocompuesta como la descrita en el ensayo 1.a.1 del ejemplo 1 reemplazando, sin embargo, el poliéterdiol por la misma cantidad de un poliésterdiol con una masa molecular media (Mn) igual a 1700, resultando dicho poliésterdiol de la reacción de ácido adípico con etilenglicol en presencia de anhídrido ftálico.

Se empleó el compuesto adhesivo así preparado y se operó como se indica en el ejemplo 1 formando montajes de chapas de acero desgrasadas con tricloroetileno, sometiendo dichos montajes al ensayo de tracción al cizallamiento para determinar la resistencia al cizallamiento de la junta adhesiva.

El valor medio de dicha resistencia al cizallamiento, determinado en diez montajes, fue igual a 15.5 Mpa contra 13.5 Mpa para la formulación del ensayo 1.a.1 del ejemplo 1. Parece, pues, que el reemplazo del poliéterdiol por un poliésterdiol de masa molecular Mn comparable, lleva a un ligero aumento de la resistencia al cizallamiento de la junta adhesiva.

EJEMPLO 4:

Se prepararon tres formulaciones adhesivas monocompuestas como se describe en el ensayo 1.a.1 del ejemplo 1 cambiando, sin embargo, de una fórmula a la otra, la naturaleza del isocianato polifuncional sin cambiar la cantidad.

Empleando los compuestos adhesivos así preparados y operando como se indica en el ejemplo 1, se formaron montajes de chapas de acero desgrasadas con tricloroetileno, sometiendo dichos montajes al ensayo de tracción al cizallamiento para determinar la resistencia al cizallamiento de la junta adhesiva.

Los valores medios de la resistencia al cizallamiento obtenidos, determinados en diez montajes, están indicados en la Tabla V en función de la naturaleza del isocianato polifuncional que forma uno de los compuestos del sistema precursor de poliuretano.

TABLA V

Isocianato polifuncional		Resistencia al cizallamiento
<u>Designación</u>	<u>Naturaleza</u>	<u>Mpa</u>
DESMODUR L 75	prepolímero aromático	13.6
Tolueno diisocianato	aromático	13
<u>Isoforono diisocianato</u>	<u>cicloalifático</u>	<u>14</u>

La naturaleza del isocianato polifuncional empleado en la formulación adhesiva no tiene efecto sensible sobre la resistencia al cizallamiento de la junta adhesiva formada a partir de dicha formulación.

EJEMPLO 5:

En un primer ensayo (5.a.1) se preparó una formulación adhesiva monocompuesta como se indica en el ensayo 1.a.1 del ejemplo 1 reemplazando, sin embargo, el ácido acrílico por la misma cantidad de ácido metacrílico.

En un segundo ensayo (5.a.2) se preparó una formulación adhesiva monocompuesta como se indica en el ensayo 1.a.1 del ejemplo 1 reemplazando, sin embargo, el ácido acrílico por la misma cantidad de metacrilato de metilo.

Empleando los compuestos adhesivos así preparados y operando como se indica en el ejemplo 1, se formaron montajes de chapas de acero desgrasadas con tricloroetileno, sometiendo estos montajes a ensayo de tracción al cizallamiento para determinar la resistencia al cizallamiento de la junta adhesiva.

Los valores medios de las resistencias al cizallamiento obtenidos, determinados en diez montajes, están indicados en la Tabla VI, la cual comprende también el valor medio de resistencia al cizallamiento obtenido en el ensayo 1.a.1 del ejemplo 1.

TABLA VI

Ensayo	Monómero acrílico ácido presente en la formulación	Resistencia al cizallamiento (Mpa)
1.a.1	Ácido acrílico	13.5
5.a.1	Ácido metacrílico	7.5
5.a.2	Ninguno	6.5

La presencia de un monómero acrílico con grupo carboxílico libre en la formulación adhesiva lleva a un aumento de la reactividad y a un mejoramiento de la adhesividad, lo que se traduce en un aumento de la resistencia al cizallamiento de la junta adhesiva. La adherencia mejora notablemente cuando el monómero acrílico ácido es ácido acrílico.

EJEMPLO 6:

Empleando la formulación adhesiva monocompuesta preparada como se describe en el ensayo 1.a.1 del ejemplo 1, se formaron montajes como se indica en dicho ejemplo partiendo ya sea de chapas de acero desgrasadas con acetona o bien chapas de acero

sin desgrasar, luego los montajes obtenidos fueron sometidos a ensayo de tracción al cizallamiento para determinar la resistencia al cizallamiento de la junta adhesiva.

Los valores medios de resistencia al cizallamiento determinados en diez montajes fueron igual a 13.5 Mpa en los montajes hechos a partir de chapas desgrasadas y de 13 Mpa en los montajes formados por chapas sin desgrasar.

EJEMPLO 7:

Se preparó una serie de formulaciones adhesivas monocopuestas espesadas a partir de 100 partes por peso de la formulación definida en el ensayo 1.a.1 del ejemplo 1 y de cantidades variables de un agente espesante consistente ya sea en un polimetacrilato de metilo con una masa molecular en peso igual a 10^6 aproximadamente y una temperatura de transición vidriosa de 91°C o en un sílice finamente dividido comercializado bajo el nombre de Cab o Sil, tipo M-5, con una dimensión de partícula de aproximadamente 0.012 micrones.

Las formulaciones espesadas fueron obtenidas de la siguiente forma. Primeramente se hizo una mezcla homogénea de agente espesante en aproximadamente $1/3$ del metacrilato de metilo que entra en la composición de la formulación del ensayo 1.a.1. Luego se preparó una formulación adhesiva análoga a la formulación de dicho ensayo con el resto de metacrilato de metilo y los demás ingredientes siguiendo el modo operacional señalado en el ejemplo 1. A la formulación así preparada se agregó la mezcla de agente espesante/metacrilato de metilo bajo las condiciones apropiadas de agitación para obtener una formulación espesa homogénea.

Las formulaciones espesas obtenidas fueron utilizadas para hacer montajes de chapas de acero desgrasadas con tricloroetileno

con un espesor de junta importante, especialmente adaptadas para montajes en la industria de automóviles.

Se hicieron montajes formados por dos chapas con las dimensiones indicadas en el ejemplo 1, que fueron pegadas una a la otra por medio de la formulación adhesiva. Para producir dichos montajes se operó como se describe en el ejemplo 1 separando, sin embargo, las caras a pegar de dos chapas con dos cuñas de politetrafluoroetileno de 0.2 mm de espesor, de modo de formar un montaje con una junta adhesiva de espesor calibrado igual a 0.2 mm y de aproximadamente 1.25 cm de largo, correspondiendo este espesor calibrado al de las juntas de ciertos montajes ejecutados en la industria de automóviles.

Luego fue determinada la resistencia al cizallamiento de la junta adhesiva sometiendo los montajes al ensayo de tracción al cizallamiento, siendo en este caso la velocidad de desplazamiento de las tenazas del aparato de tracción igual a 10 mm/minuto en vez de 1.33 mm del ensayo según la norma ASTM antes citada.

Los valores medios de la resistencia al cizallamiento para las diversas formulaciones espesas, determinados en diez montajes, están indicados en la Tabla VII.

TABLA VII

Agente espesante		Resistencia al	Viscosidad de la
		Cizallamiento	formulación
<u>Naturaleza</u>	<u>Cantidad*)</u>	<u>(Mpa)</u>	<u>(Pa.s)</u>
Polimetacrilato	14.5	14.5	11.3
de metileno	7	10	
	3,5	11,5	
<u>Sílice</u>	<u>4.7</u>	<u>15</u>	<u>0.2</u>

*) Partes ponderales para 100 partes de la formulación del ensayo 1.a.1.

EJEMPLO 8:

Se preparó una formulación adhesiva bicompuesta según el invento cuya composición es indicada a continuación en partes por peso.

Compuesto A

Poliéterdiol P 2000	6.6
Trimetilolpropano	0.2
Dilaurato de dibutilestaño	0.2
Isocianato polifuncional (DESMODUR L 75)	3
Metacrilato de metilo	50.2
Ácido acrílico	10.8
Dimetacrilato de etilenglicol	2.7
Hidroperóxido de cumeno	2.7
Hidroquinona	0.1

Compuesto B

Metacrilato de metileno	20.2
Activador (VULKACIT 576)	3.6

El compuesto A fue preparado siguiendo el modo operacional definido para la preparación de la formulación monocompuesta del ensayo 1.a.1 del ejemplo 1. El compuesto B fue obtenido por disolución del activador en el metacrilato de metilo.

Después de un mes de almacenamiento a temperatura inferior a 25°C ninguno de los compuestos A y B cambió de aspecto.

La formulación bicompuesta fue usada para hacer montajes de chapas de acero desgrasadas con tricloroetileno, teniendo estas chapas las dimensiones definidas en el ejemplo 1.

En un primer ensayo (8.a.1) los compuestos A y B fueron mezclados para formar una formulación adhesiva monocompuesta que fue empleada para hacer montajes de chapas como se indica en el ejemplo 1.

En un segundo ensayo (8.a.2) la formulación bicompuesta fue usada como sistema adhesivo bicompuesto para pegar chapas. En esta forma de aplicación se hicieron montajes formados por dos chapas que operó como sigue. Se recubrió una de las caras de una primera chapa previamente desgrasada con tricloroetileno con una capa del compuesto A y se aplicó a una de las caras de una segunda chapa, también desgrasada con tricloroetileno, una capa uniforme del compuesto B, luego se unió una cara así recubierta con la otra de las chapas de manera de formar un montaje portador de una junta adhesiva de aproximadamente 1.25 cm de largo dejando endurecer la junta a temperatura ambiente.

Los montajes obtenidos en uno u otro de los ensayos fueron sometidos al ensayo de tracción al cizallamiento para determinar la resistencia al cizallamiento de la junta adhesiva.

En la Tabla VIII se entrega en función del tiempo el valor medio de la resistencia al cizallamiento de la junta adhesiva, determinado en diez montajes, para cada uno de los modos de uso de la formulación adhesiva.

TABLA VIII

Tiempo (horas)	Resistencia al cizallamiento (Mpa)	
	Uso en sistema monocompuesto (ensayo 8.a.1)	Uso en sistema bicompuesto (ensayo 8.a.2)
0.5	0.2	0.4
1		0.8
1.3	0.2	0.9
1.5		1
3.4	1.2	2.2
5	9.4	10.6
10	12	12.5

EJEMPLO 9:

Se preparó una formulación adhesiva bicomponente espesa cuya composición está indicada a continuación en partes por peso.

Compuesto A

Poliéterdiol P 2000	6.6
Trimetilolpropano	0.2
Dilaurato de dibutilestano	0.2
Isocianato (DESMODUR L 75)	3
Metacrilato de metileno	65.2
Ácido acrílico	10.8
Dimetacrilato de etilenglicol	2.7
Agente espesante (polimetacrilato de metilo del ejemplo 7)	10
Hidroperóxido de cumeno	2.7
Hidroquinona	1

Compuesto B

Metacrilato de metilo	5
Activador (VULKACIT 576)	3.6

El compuesto A de la formulación fue preparado en la siguiente forma. Primeramente se hizo una mezcla homogénea del agente espesante en aproximadamente 1/3 del metacrilato de metileno que entra en la composición del compuesto A. Luego se mezcló el resto del metacrilato de metileno de dicho compuesto con los demás ingredientes que comprende siguiendo el modo operacional del ejemplo 1, agregándose la hidroquinona al final de la operación. A la formulación así preparada se agregó luego la mezcla de agente espesante/metacrilato de metilo en las condiciones de agitación apropiadas para entregar una formulación espesa homogénea.

El compuesto B fue obtenido por simple disolución del activador en el metacrilato de metilo.

La formulación adhesiva bicompuesta obtenida fue empleada para realizar composiciones de chapas de acero desgrasadas con tricloroetileno formando los montajes de chapas como se indica en el ensayo 8.a.2 del ejemplo 8 con la formación de una junta adhesiva de espesor calibrado igual a 0.2 mm.

Los montajes así formados fueron sometidos a ensayo de tracción al cizallamiento para determinar la resistencia al cizallamiento de la junta adhesiva, siendo la velocidad de desplazamiento de las tenazas del aparato de tracción igual a 10 mm/minuto como en el ejemplo 7.

El valor medio de dicha resistencia al cizallamiento determinado en diez montajes, fue igual a 10 Mpa.

EJEMPLO 10:

Aplicando un modo operacional análogo al utilizado para producir las formulaciones adhesivas de la serie a del ejemplo 1, se preparó una formulación adhesiva monocompuesta con la composición entregada a continuación en partes por peso.

Poliéterdiol P 2000	7.5
Trimetilolpropano	0.2
Dilaurato de dibutilestaño	0.3
Isocianato polifuncional (DESMODUR L 75)	4.5
Metacrilato de metilo	46.8
Metacrilato de hidroxietileno	23.4
Ácido acrílico	10.8
Dimetacrilato de etilenglicol	2.7
Hidroperóxido de cumeno	3.6
Activador (VULKACIT 576)	3.6

Empleando el compuesto adhesivo así preparado y operando como se indica en el ejemplo 1, se formaron montajes de chapas de acero desgrasadas con tricloroetileno sometiéndolos a un ensayo de tracción al cizallamiento para determinar la resistencia al cizallamiento de la junta adhesiva.

El valor medio de dicha resistencia al cizallamiento determinado en diez montajes, fue igual a 13 Mpa. Después del envejecimiento térmico de los montajes durante 1 hora a 220°C, la resistencia al cizallamiento de la junta adhesiva fue de un valor meido igual a 8.7 Mpa.

REIVINDICACIONES

1ª. Compuesto adhesivo acrílico que después del endurecimiento presenta una resistencia mejorada al impacto y al cizallamiento, del tipo que tiene una fase acrílica monómera que comprende uno o más monómeros monoacrílicos y hasta 10% de dicha fase de uno o más ésteres pluriacrílicos y, en mezcla íntima con la fase monómera, un generador de radicales libres al igual que un adyuvante del mejoramiento de la resistencia al impacto del compuesto adhesivo endurecido, **CARACTERIZADO** porque dicho adyuvante consiste en una red poliuretano reticulado formada in situ dentro de la fase acrílica monómera a partir de un sistema precursor de poliuretano disuelto en dicha fase monómera, siendo dicho sistema precursor empleado en razón de 3 a 60% por peso de la fase acrílica monómera y estando formado por uno o más isocianatos orgánicos polifuncionales y uno o más polioles, cada uno soluble en la fase acrílica monómera y que son seleccionados de manera que el sistema precursor comprenda a lo menos un isocianato que posea a lo menos tres funciones isocianatos y/o un poliol con a lo menos tres funciones hidroxilas para llevar al poliuretano reticulado sin separación de fases.

2ª. El compuesto adhesivo de acuerdo con la reivindicación 1ª, **CARACTERIZADO** porque el sistema precursor de poliuretano es empleado en cantidad que representa 5 a 25% por peso de la fase acrílica monómera.

3ª. El compuesto adhesivo de acuerdo con la reivindicación 1ª o 2ª, **CARACTERIZADO** porque los polioles que entran en la composición del sistema precursor de poliuretano tienen masas moleculares medias comprendidas entre 60 y 200.000.

4ª. El compuesto adhesivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1ª a 3ª, **CARACTERIZADO** porque los isocianatos

orgánicos polifuncionales asociados a los polioles para formar el sistema precursor de poliuretano son seleccionados de entre los isocianatos orgánicos que poseen a lo menos dos grupos isocianatos dentro de la molécula y que tienen una masa molecular inferior a 5000, siendo dichos isocianatos en particular del tipo alifático acrílico o cíclico o del tipo aromático.

5ª. El compuesto adhesivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1ª a 4ª, **CARACTERIZADO** porque el sistema precursor de poliuretano es formado asociando uno o más isocianatos orgánicos que consisten en parte o totalmente en uno o más isocianatos que comprenden a lo menos tres funciones isocianatos con uno o más dioles o con una mezcla de uno o más dioles y uno o más polioles que comprenden a lo menos tres funciones hidroxilas, representando la cantidad del o de los polioles a lo menos trifuncionales máximo el 60% y de preferencia entre 0.5 y 15% del peso global del o de los dioles de la mezcla.

6ª. El compuesto adhesivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1ª a 4ª, **CARACTERIZADO** porque el sistema precursor de poliuretano es formado asociando uno o más diisocianatos a una mezcla de uno o más dioles y uno o más polioles que comprenden a lo menos tres funciones hidroxilas, representando la cantidad global del o de los polioles a lo menos trifuncionales máximo el 60% y de preferencia el 0.5 y 15% del peso global del o de los dioles de la mezcla.

7ª. El compuesto adhesivo de acuerdo con la reivindicación 5ª o 6ª, **CARACTERIZADO** porque los dioles presentes en el sistema precursor de poliuretano son seleccionados de entre los poliéterdioles y los poliésterdioles con masas moleculares medias comprendidas entre 100 y 200.000 y de preferencia entre 200 y 50.000.

8°. El compuesto adhesivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1ª a 7ª, **CARACTERIZADO** porque el sistema precursor de poliuretano comprende un catalizador seleccionado de entre los compuestos orgánicos metálicos que poseen un carácter de ácido de Lewis y, en especial, de entre los compuestos orgánicos de estaño.

9°. El compuesto adhesivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1ª a 8ª, **CARACTERIZADO** porque el catalizador del sistema precursor de poliuretano es empleado en cantidad que va de 0.1 a 5% y de preferencia de 0.5 a 3% del peso global del o de los polioles y del o de los isocianatos de dicho sistema precursor.

10°. El compuesto adhesivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1ª a 9ª, **CARACTERIZADO** porque la cantidad global del éster o de los ésteres pluriacrílicos presentes en la fase acrílica monómera representa 0.5 a 5% del peso de dicha fase.

11°. El compuesto adhesivo de acuerdo con la reivindicación 10ª, **CARACTERIZADO** porque la fase acrílica monómera comprende, además de los monómeros acrílicos, uno o más monómeros insaturados no acrílicos polimerizables por vía radical y exentos de grupos carboxílicos libres, no excediendo la porción de dichos monómeros no acrílicos el 20% por peso de la fase monómera.

12°. El compuesto adhesivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1ª a 11ª, **CARACTERIZADO** porque comprende uno o más promotores de la adhesión en solución.

13°. El compuesto adhesivo de acuerdo con la reivindicación 12ª, **CARACTERIZADO** porque una fracción de los monómeros que forman la fase acrílica monómera está formada por uno o más ácidos insaturados monocarboxílicos o policarboxílicos polimerizables por vía radical desempeñando, entre otros, el

papel de promotores de la adhesión, representando ventajosamente dicha fracción aproximadamente 1 a 80%, y de preferencia 5 a 50% del peso de la fase acrílica monómera.

14ª. El compuesto adhesivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1ª a 13ª, **CARACTERIZADO** porque el generador de radicales libres presente en el compuesto, consiste en un fotoiniciador eventualmente asociado a un fotosensibilizador, entregando dicho generador radicales libres bajo la acción de un rayo ultravioleta.

15ª. El compuesto adhesivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1ª a 13ª, **CARACTERIZADO** porque el generador de radicales libres es un compuesto peroxidado o un compuesto del tipo nitrobisnitrilo, entregando dicho generador los radicales libres ya sea por activación térmica y/o por asociación con un compuesto activador.

16ª. El compuesto adhesivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1ª a 15ª, **CARACTERIZADO** porque la cantidad de generador de radicales libres representa de 0.1 a 5% y de preferencia de 0.2 a 4% de los monómeros insaturados a polimerizar.

17ª. El compuesto adhesivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1ª a 16ª, **CARACTERIZADO** porque también comprende aditivos tales como plastificantes, aceleradores de polimerización, oligómeros reactivos del tipo uretano/(met)acrilato o poliéster/(met)acrilato, colorantes, pigmentos, cargas, agentes mojadores, agentes espesantes minerales y especialmente sílice finamente dividido o poliméricos y especialmente polímeros acrílicos tales como polimetacrilatos de alcollo, agentes estabilizadores.

ayuda del compuesto adhesivo, son chapas metálicas que han sido o no desgrasadas.